

PAT-NO: JP411095431A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11095431 A

TITLE: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PRODUCTION  
OF RESIN FILM USING THE SAME AND ARTICLE

PUBN-DATE: April 9, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAJI, MAKOTO	N/A
KUWANA, YASUHIRO	N/A
SUZUKI, KATSUMI	N/A
MATSUKURA, IKUO	N/A
YOKOZUKA, TOSHISUKE	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	N/A
ASAHI GLASS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09253226

APPL-DATE: September 18, 1997

INT-CL (IPC): G03F007/038, G03F007/008 , G03F007/028 , H01L021/027  
, H01L021/312

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin compsn. having low dielectric property, low hygroscopicity, superior photosensitive characteristics and superior transparency by incorporating a fluoro resin having photoreactive groups, a photopolymer. initiator and at least one azide compd.

SOLUTION: The photosensitive resin compsn. contains a fluoro resin having photoreactive groups, a photopolymer. initiator and at least one azide compd.

The fluoro-resin is preferably soluble in a solvent and the solubility is regulated by controlling the kinds of monomers and the copolymer. ratio between the monomers. The photoreactive groups in the fluoro-resin mean groups capable of dimerization or polymer. under active light, etc. Each of the photoreactive groups is preferably an org. group having one or more unsatd. double bonds or an org. group which reacts with a nitrene radical formed from the azide compd.

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-95431

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038 5 0 5
		7/008
		7/028
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/312 D
21/312		21/30 5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-253226

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月18日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 鍛冶 誠

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 桑名 保宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、それを用いた樹脂膜の製造法及び物品

(57) 【要約】

【課題】 低誘電、低吸湿、優れた感光特性及び透明性を有する感光性樹脂組成物、低誘電、低吸湿等の膜特性に優れ、形状の良好なパターンを形成できる樹脂膜の製造法並びに低誘電、低吸湿等の膜特性に優れた表面保護膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜等の樹脂膜を有する半導体装置、薄膜多層配線板等の電子部品などの物品を提供する。

【解決手段】 (A) 光反応基を有するフッ素樹脂と、(B) 光重合開始剤及びアジド化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有してなる感光性樹脂組成物、この感光性樹脂組成物から得られたフィルムに、フォトマスクを介して活性光線の照射を行ったのち、現像液にて未露光部分を除去することを特徴とする樹脂膜の製造法並びにこの感光性樹脂組成物を用いて形成された樹脂膜を有してなる物品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 光反応基を有するフッ素樹脂と、  
(B) 光重合開始剤及びアジド化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 光反応基を有するフッ素樹脂が、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するものである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 光反応基を有するフッ素樹脂が、主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するものである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 光反応基がフッ素樹脂にイオン結合を介して付加している請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 光反応基がフッ素樹脂に共有結合を介して付加している請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 光反応基が不飽和二重結合を有する有機基である請求項1、2、3、4又は5記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から得られたフィルムに、フォトマスクを介して活性光線の照射を行ったのち、現像液にて未露光部分を除去することを特徴とする樹脂膜の製造法。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された樹脂膜を有してなる物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物、それを用いた樹脂膜の製造法並びに半導体装置、薄膜多層配線板等の電子部品などの物品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミド又はその前駆体であって、それ自体でフォトパターニングを有しているものは感光性ポリイミドと呼ばれ、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、薄膜多層基板の層間絶縁膜などの用途に使われている。感光性ポリイミドには、たとえば、ポリアミド酸をヒドロキシ基含有アクリレートと反応させてエステルとしたもの(特公昭55-41422号公報)、ポリアミド酸にアミノ基含有アクリレートのような、ポリアミド酸の遊離カルボキシル基と塩結合を形成し得るものを配合し感光性基を導入するもの(特開昭54-145794号公報)等が知られている。感光性ポリイミドは、レリーフパターンを形成できる耐熱性高分子として非常に有用な反面、極性の高いイミド構造を有することから低誘電タイプ、低吸湿タイプのものを開発することは難しかった。

【0003】ポリイミド以外の材料としては、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾシクロブテンなどの樹脂の感光性化が試みられている

が、十分な性能を得るには至っていない。一方、フッ素樹脂は一般に耐薬品性、低誘電性、高絶縁性、撥水撥油性及び溶融成型性などの点で優れた特性を持つ素材である。しかし従来のものは非感光性であるため、そのレリーフパターンを得るには、レジストを塗布し露光及び現像を行い、ウェット又はドライエッチングを行い、しかるのちに残存レジストを剥離するという煩雑な手順が必要であった。

## 【0004】

- 10 【発明が解決しようとする課題】請求項1～5に記載の発明は、上記のような従来技術の問題点を解消し、低誘電、低吸湿、優れた感光特性及び透明性を有する感光性樹脂組成物に関する。また、請求項6に記載の発明は、前記課題に加え、より優れた感光特性を有する感光性樹脂組成物に関する。また、請求項7に記載の発明は、低誘電、低吸湿等の膜特性に優れ、形状の良好なパターンを形成できる樹脂膜の製造法に関する。さらに、請求項8に記載の発明は、低誘電、低吸湿等の膜特性に優れた表面保護膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜等の樹脂膜を有する半導体装置、薄膜多層配線板等の電子部品などの物品に関する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 光反応基を有するフッ素樹脂と、(B) 光重合開始剤及びアジド化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記光反応基を有するフッ素樹脂が、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する前記感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、光反応基を有するフッ素樹脂が、主鎖に含フッ素脂肪族構造を有する前記感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、光反応基がフッ素樹脂にイオン結合を介して付加している前記感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、光反応基がフッ素樹脂に共有結合を介して付加している前記感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、光反応基が不飽和二重結合を有する有機基である前記感光性樹脂組成物に関する。

【0006】また本発明は、前記感光性樹脂組成物から得られたフィルムに、フォトマスクを介して活性光線の照射を行ったのち、現像液にて未露光部分を除去することを特徴とする樹脂膜の製造法に関する。さらに本発明は、前記感光性樹脂組成物を用いて形成された樹脂膜を有してなる物品に関する。

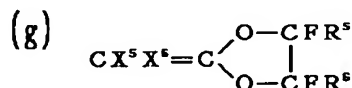
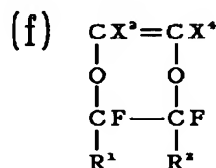
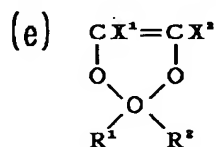
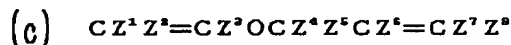
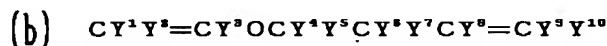
## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明における(A)は光反応基を有するフッ素樹脂であり、溶剤可溶性のものが好ましく用いられる。溶剤可溶性は、単量体の種類及びその重合組成をコントロールすることにより調整できる。フッ素樹脂において、光反応基とは、活性光線又は化学線により二量化又は重合可能な基を意味する。このような基としては、少なくとも1個以上の不飽和二重結合を有

する有機基又はアジド化合物から生成するナイトレンラジカルと反応する有機基が好ましい。具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、シンナモイル基、ジアゾ基、アジド基、シンナミリデン基等の基、カルコン、イソクマリン、2,5-ジメトキシシスチルベン、スチリルピリジウム、チミン、 $\alpha$ -フェニルマレイミド、アントラセン、2-ピロン等の化合物の、化合物上の水素原子1つが外れた構造の一価の残基などが例示される。これらの中では不飽和二重結合を有する基が感光特性に優れるのでより好ましい。光反応基の導入は、前記のような光反応基を有する化合物をイオン結合又は共有結合で反応させることにより行うことが良好な光反応性を簡易に付与できるので好ましい。

【0008】本発明における(A)光反応基を有するフッ素樹脂としては、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂(1)又は主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂(2)が膜特性に優れるので好ましい。

【0009】主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するとは、脂肪族環を構成する炭素原子の1以上が主鎖を構成する炭素連鎖中の炭素原子であり、かつ脂肪族環を構成する炭素原子の少なくとも一部にフッ素原子またはフッ素含有基が結合している構造を有していることを意味す\*



【0012】2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、特開昭63-238111号公報、特開昭63-238115号公報、特開平7-316235号公報などにて公知である。すなわち、ペルフルオロ(アリルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ブテンビニルエーテル)、ペルフルオロ(ビスビニルオキ※



(但し、nは繰り返し数を意味する0又は1以上の整数を示し、mは繰り返し数を意味する0又は1以上の整数を示し、nとmの合計は1以上である)で示されるペルフルオロエーテルの1種又は2種以上の単量体の重合体又はこれらの単量体と他の単量体の共重合体が挙げられ★50

\*る。このようなフッ素樹脂(1)としては、2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られるものや、含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂に官能基を導入したものが挙げられる。

【0010】2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーとしては、下記の式(a)、式(b)、式(c)または式(d)で表されるものが例示される。ただし、式(a)～式(d)中の $T^1 \sim T^{12}$ 、 $Y^1 \sim Y^{10}$ 、 $Z^1 \sim Z^8$ および $W^1 \sim W^8$ は、それぞれ独立にFまたは $CF_3$ である。含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーとしては、下記の式(e)、式(f)または式(g)で表されるものが例示される。ただし、式(e)～式(g)中の $X^1 \sim X^6$ はそれぞれ独立にFまたは $CF_3$ であり、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立にF、 $C_nF_{2n+1}$ 、または $C_nF_{2n+1-p}H_pO_q$ であり、ここでnは1～5の整数、pは0～5の整数、qは0～2の整数であり、また、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ が連結して環を形成していてもよい。

【0011】

【化1】

※シメタン)などのモノマーを単独重合、またはこれらのモノマーと他のラジカル重合性モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂である。これらの2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーの中ではペルフルオロエーテルが好ましいものとして挙げられ、例えば、下記一般式(I)：

【化2】

★る。

【0013】上記一般式(I)で示されるペルフルオロエーテルとしては、例えば、nが0～5、mが0～5のものが有り、n+mは1～6のものが好ましい。具体的には、ペルフルオロ(アリルビニルエーテル)、ペルフ

ルオロ(ブテニルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ジアリルエーテル)、ペルフルオロ(ブテニルアリルエーテル)、ペルフルオロ(ジブテニルエーテル)等が挙げられる。また、その他のペルフルオロエーテルとしては、ペルフルオロ(ビスビニルオキシメタン)、ペルフルオロ(ビスアリルオキシメタン)、ペルフルオロ(ビスビニルオキシエタン)、ペルフルオロ(ビスアリルオキシエタン)などが挙げられる。

【0014】これらのモノマーと共重合し得る他のラジカル重合性モノマーとしては、テトラフルオロエチレン等のペルフルオロオレフィン、ペルフルオロジビニルエーテル等のペルフルオロビニルエーテル、メチルペルフルオロ(4-ビニロキシ-ブタノエート)、ペルフルオロ(3, 6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルフィニル)フルオリド等のカルボン酸またはスルホン酸の誘導体を有するフッ素含有単量体、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレンなどのフッ素含有単量体、エチレン、プロピレン等の炭化水素系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、これらのアルキルエステル等のアクリル系単量体、スチレン、ビニルトルエン等のスチレン系単量体などが挙げられるが、フッ素含有単量体が好ましいものとして挙げられる。他の単量体を併用する場合、含フッ素脂肪族環構造を与える単量体(前記2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素単量体等)は、単量体総量に対して20モル%以上用いることが透明性、機械的特性などの面から好ましい。

【0015】また、含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、特公昭63-18964号公報、特開平7-70107号公報などにて公知である。すなわち、ペルフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2-メチル-1, 3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2-エチル-1, 3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2-プロピル-1, 3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2-ブチル-1, 3-ジオキソール)、2, 2, 4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1, 3-ジオキソール、2, 2, 4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1, 3-ジオキソール、2, 2, 4-トリフルオロ-5-ペンタフルオロエトキシ-1, 3-ジオキソール、2, 2, 4-トリフルオロ-5-ヘプタフルオロプロポキシ-1, 3-ジオキソール、2, 2, 4-トリフルオロ-5-ノナフルオロブトキシ-1, 3-ジオキソール、2, 2, 4, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソールなどなどの含フッ素環構造を有するモノマーを単独重合、または、これらのモノマーと上記ラジカル重合性モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂である。

【0016】また、上記のペルフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、2, 2, 4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1, 3-ジオキソール

ルなどの含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーと、上記のペルフルオロ(アリルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ブテニルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ビスビニルオキシメタン)などの2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂でもよい。主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、フッ素樹脂の繰り返し単位中に含フッ素脂肪族環構造を20~100モル%含有するものが透明性、機械的特性などの面から好ましい。

【0017】上記フッ素樹脂においては、官能基を導入し、この官能基を介して、光反応性基をイオン結合又は共有結合により導入することができる。官能基の導入方法としては、以下の1)~11)の方法が好ましい。

1) 分子内にカルボキシル基などの官能基、またはこれらの前駆体基、例えばアシル基を有する開始剤または連鎖移動剤の存在下で重合を行うことにより、フッ素樹脂の末端基にカルボキシル基を導入する方法。

2) 分子内にスルホン酸などの官能基、またはこれらの前駆体基を有する開始剤または連鎖移動剤の存在下で重合を行うことにより、フッ素樹脂の末端にスルホン酸基を導入する方法。

3) 酸素存在下にてフッ素樹脂を高温処理することにより、フッ素樹脂の側鎖、または末端を酸化分解させ、ついでこれを水処理してカルボキシル基を導入する方法。

4) メチル ペルフルオロ(5-オキサー-6-ヘプテノエート)などのカルボン酸誘導体基を有するモノマーを共重合させてフッ素樹脂の側鎖にカルボン酸誘導体基を導入する方法。

【0018】5) ペルフルオロ(3, 3-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルフィニル)フルオリドなどのスルホン酸誘導体基を有するモノマーを共重合させてフッ素樹脂の側鎖にスルホン酸誘導体基を導入する方法。

6) カルボン酸誘導体基を加水分解してカルボキシル基に、カルボン酸誘導体基を還元して水酸基に、カルボン酸誘導体基とアミン類を反応させてカルボン酸アミド基に変換する方法。

7) カルボキシル基を還元して水酸基に、カルボキシル基とアミン類を反応させてカルボン酸アミド基に変換する方法。

8) カルボン酸誘導体基にアンモニアを反応させ、さらに脱水反応を行うことによりニトリル基に変換する方法。

9) スルホン酸誘導体基を加水分解してスルホン酸基に変換する方法。

10) スルホン酸誘導体基またはスルホン酸基に、アミン類を反応させてスルホン酸アミド基に変換する方法。

11) カルボキシル基または水酸基にシランカップリング剤などを反応させてアルコキシシリル基またはシラノール基を導入する方法。

【0019】次に、主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂(2)としては、メチルペルフルオロ(5-オキサー6-ヘプテノエート)、ペルフルオロ(4,7-ジオキサー5-メチル-8-ノネノエート)、ペルフルオロ(3,5-ジオキサー4-メチル-7-オクテンスルフィニル)フルオリドなどのカルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を有するモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体、または、エチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)などから選ばれるモノマーと上記カルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を有するモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体が挙げられる。主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するとは、主鎖を構成する炭素連鎖中の炭素原子は脂肪族環を構成する炭素原子を含まず、かつ炭素連鎖中の炭素原子の少なくとも一部にフッ素原子またはフッ素含有基が結合している構造を有することを意味する。

【0020】これらのフッ素樹脂(2)中のカルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を利用して、前述の官能基の導入方法1)~11)と同様にしてカルボキシル基、水酸基、カルボン酸アミド基、ニトリル基、スルホン酸アミド基、アルコキシシリル基、シラノール基などを導入できる。

【0021】官能基を導入した重合体に、光反応基をイオン結合で付加させるには、溶媒中でカルボン酸基、スルホン酸基等を持つ重合体と光反応性基、例えば、不飽和二重結合を有するアミン化合物等を配合する方法が好ましいものとして挙げられる。この場合、重合体のカルボン酸基、スルホン酸基等と不飽和二重結合を有するアミン化合物のアミンがイオン結合で付加し、重合体に光反応基が導入される。また、官能基を導入した重合体に、光反応基を共有結合で付加させるには、重合体のカルボン酸基又は水酸基とエステル結合又はアミド結合する官能基を持ちかつ不飽和二重結合を有する化合物との反応により、光反応基を導入する方法等が挙げられる。例えば、重合体のカルボン酸基とヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートとを反応させる方法が好ましいものとして例示できる。

【0022】樹脂にイオン結合で光反応性基を導入する化合物の好ましいものである、不飽和二重結合を有するアミン化合物の例としては、3-アミノプロピルメタクリレート、3-アミノエチルメタクリレート、2-アミノプロピルメタクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、3-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、3-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、2-メチル-2-ブテニルアミン、1-メチル-1-ブテニルアミン、2,4-ジエチル-1-ペンテニルアミン、トリ(2-ブテニル)アミ

ン、トリ(2-メチル-2-プロペニル)アミン、2-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルシナメート、N,N-ジメチルアリルアミン、N-メチル-ジアリルアミン、N-プロピルジアリルアミン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、4-ブテニルピリジン、4-(1-プロペニル)ピリジン、4-ベンテニルピリジン、4-(1-ブテニル)ピリジン、2-(4-ピリジル)-アリルアルコールなどが挙げられる。

【0023】本発明において、樹脂と光反応基を有する化合物との混合溶液を調製するに当たり、溶剤としてこれらを同時に溶解せしめるものを選択することが好ましい。樹脂が、主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂である場合、たとえば特開平7-112126号公報に記載のような、非プロトン性含フッ素溶剤とプロトン性含フッ素溶剤の混合物が好ましいものとして例示される。ここで特徴的なのは、主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂は非プロトン性含フッ素溶剤には溶解するが、プロトン性含フッ素溶剤には溶解せず、逆に光反応基を有する化合物は、プロトン性含フッ素溶剤には溶解するが、非プロトン性含フッ素溶剤には溶解しない場合があり、したがって混合溶剤にすることにより両者を同時に溶解するという点である。

【0024】非プロトン性含フッ素溶剤とは、通常の実験条件下では解離せずプロトンを生じない含フッ素溶剤であり、公知のものが使用できる。ペルフルオロデカリン、ペルフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデカンなどの含フッ素脂肪族炭化水素類、ペルフルオロトリベンチルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロトリプロピルアミンなどの含フッ素アルキルアミン類、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)などの含フッ素環状エーテル、直鎖フルオロエーテル類が例示される。これらを2種以上混合して使用してもよい。

【0025】プロトン性含フッ素溶剤とは解離してプロトンを生じやすい含フッ素溶剤であり、公知のものが使用される。 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ などの含フッ素アルコールが好適に例示される。これらを2種以上併用してもよい。

【0026】非プロトン性含フッ素溶剤とプロトン性含フッ素溶剤を混合して用いる場合その混合比は、フッ素樹脂と光反応性基を有する化合物との両者が溶解するよ

うに選定するが、前者/後者の重量比で1/99~99/1が好ましい。なお、両者が溶解する場合は、非プロトン性含フッ素溶剤を単独又はそのうちの2種以上を混合して使用してもよい。

【0027】樹脂が前述の主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂の場合、特開平2-48579号公報に記載のようなアルコール類、ケトン類、有機酸類、アルデヒド類、アミン類などの親水性有機溶剤と水の混合溶剤、特開平7-76644号公報に記載のような含酸素炭化水素及び含フッ素化合物の混合溶剤が好ましいものとして例示される。

【0028】含酸素炭化水素としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、ジメチルスルホキシドなどがあり、これらの中では、極性溶媒が好ましく、炭素原子数が1~4の範囲にあるものが好ましい。また、含フッ素化合物としては、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、2, 2, 2-トリフルオロ-1, 1-ジクロロエタン、ジクロロベンタフルオロプロパン等のハイドロクロフルオロカーボン類、ヘキサフルオロプロパン、オクタフルオロプロパン、デカフルオロペンタン、ドデカフルオロヘキサン等のフルオロカーボン類、テトラフルオロエチルトリフルオロエチルエーテル、メチルヘキサフルオロプロピルエーテル等のフルオロエーテル類、トリフルオロエタノール、5フッ化プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等のフッ素アルコール類などが用いられる。これらの混合比は、含酸素炭化水素/含フッ素化合物の混合重量比で1/99~99/1が好ましく、10/90~90/10がより好ましい。

【0029】溶剤の樹脂に対する使用量は特に制限はないが、溶剤/樹脂の重量比で1/99~99/1が好ましい。

【0030】本発明において、(B)成分の一つである光重合開始剤としては例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ト-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ジフェニルジスルフィド、フェナンスレンキノン、2-イソプロピルチオキサントン、リボフラビンテトラブチレート、N-フェニルジエタノールアミン、2-(O-エトキシカルボニル)オキシイミノ-1, 3-ジフェニルプロパンジオン、1-フェニル-2-(O-エトキシカルボニル)オキシイミノプロパ

ン-1-オン、3, 3', 4, 4'-テトラ(ト-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-(4'-メチルチオフェニル)-2, 2-ジメチル-2-モルフォリノアセトフェノン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4, 4'-ジメトキシベンジル、O-エトキシカルボニル-1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-オキシム、O-エトキシカルボニル-1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-オキシム、O-ベンゾイル-1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-オキシム、O-ベンゾイル-1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-オキシム、N-フェニルグリシン、N-(4-クロロフェニル)グリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、N-(4-メチルスルホニルフェニル)グリシン、N-メチル-N-(4-クロロフェニル)グリシン、N-メチル-N-(4-シアノフェニル)グリシン、N-メチル-N-(4-メチルスルホニルフェニル)グリシン、2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル2量体、9-フェニルアクリジン、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾイルクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-3-(4'-シアノベンゾイル)クマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)などが挙げられる。これらは二種類以上組み合わせて用いてもよい。

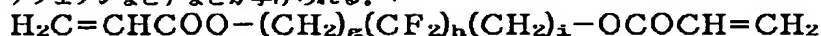
【0031】光重合開始剤の使用量については特に制限はないが、一般に光反応性基を有するフッ素樹脂100重量部に対して0.1~10重量部用いることが好ましい。

【0032】(B)成分のうち、アジド化合物としては、4, 4'-ビスアジド-3, 3'-ジメトキシビフェニル、2, 6-ビス(4-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4-アジドカルコンなどが挙げられる。これらは二種類以上組み合わせて用いてもよい。また、分子の両端に芳香族アジド基をもつビスアジド化合物でもさしつかえない。アジド化合物の使用量については特に制限はないが、一般に光反応性基を有するフッ素樹脂100重量部に対して0.1~10重量部用いることが好ましい。

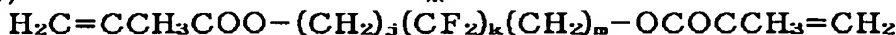
【0033】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて公知の増感剤をさらに含有してもよい。用いられる増感剤としては例えば、3-置換クマリン化合物(例えば3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-(4'-シアノベンゾイル)クマリン、3



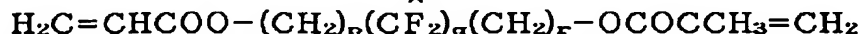
- (4'-シアノベンゾイル)-7-メトキシクマリン、3-(4'-シアノベンゾイル)-5,7-ジメトキシクマリン、3-チエニルカルボニルクマリン、3-チエニルカルボニル-7-メトキシクマリン、3-チエニルカルボニル-5,7-ジメトキシクマリン、3-チエニルカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-チエニルカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-(4'-メトキシベンゾイル)クマリン、3-(4'-メトキシベンゾイル)-7-メトキシクマリン、3-(4'-メトキシベンゾイル)-5,7-メトキシクマリン、3,3'-カルボニルビス-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3,3'-カルボニルビス-7-(メトキシ)クマリン、3,3'-カルボニルビス-5,7-(ジメトキシ)クマリンなど)、アザベンザルシクロヘキサノン化合物(例えば2,6-ビス(p-N,N-ジエチルアミノベンザル)-4-メチル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジメチルアミノベンザル)-4-メチル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジエチルアミノベンザル)-4-エチル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジメチルアミノベンザル)-4-エチル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジエチルアミノベンザル)-4-n-プロピル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジメチルアミノベンザル)-4-n-プロピル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジメチルアミノベンザル)-4-フェネチル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジメチルアミノベンザル)-4-ベンジル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジメチルアミノベンザル)-4-アセチル-4-アザシクルヘキサノン、2,6-ビス(p-N,N-ジメチルアミノベンザル)-4-ベンゾイル-4-アザシクルヘキサノンなど)、ミヒラーズケトン類(例えば4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなど)などが挙げられる。\*



(ここで、g及びiは0~30の数であり、hは1~30の数である) ※



(ここで、j及びmは0~30の数であり、kは1~30の数である) ★



(ここで、p及びrは0~30の数であり、qは1~30の数である)等。これらは、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。これらを用いる場合、その使用量は特に制限はされないが、一般に光反応性基を有するフッ素樹脂100重量部に対して5~100重量部用いることが好ましい。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ

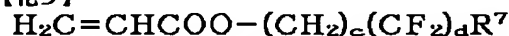
\*これらは二種類以上組み合わせて用いてもよい。

【0034】これらの増感剤の使用量は特に制限はされないが、一般に光反応性基を有するフッ素樹脂100重量部に対して0.05~5重量部用いることが好ましい。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて光橋かけ剤として、次のような付加重合性化合物をさらに含有してもよい。例えば、2,2-ビス(ω-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジビニルベンゼン等の不飽和二重結合を2つ以上有する化合物が挙げられる。これら光橋かけ剤の使用量は特に制限はされないが、一般に光反応性基を有するフッ素樹脂100重量部に対して5~100重量部用いることが好ましい。

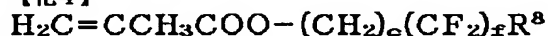
【0036】また、下記一般式で表される含フッ素重合性不飽和化合物等を含有してもよい。

【化3】



(ここで、R<sup>7</sup>は水素原子又はフッ素原子であり、c及びdは0~30の数であり、R<sup>7</sup>が水素原子の場合はdは1~30の数である)

【化4】



(ここで、R<sup>8</sup>は水素原子又はフッ素原子であり、e及びfは0~30の数であり、R<sup>8</sup>が水素原子の場合はfは1~30の数である)

【0037】

【化5】

※【化6】

★【化7】

☆として光開始助剤のようなものをさらに含有してもよい。用いられる光開始助剤としては例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソプロピル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、トリエタノールアミン、N,N-ジエタノールアニリンなどが挙げられる。これらは二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらを用いる場合、その使用量は特に制限

はされないが、一般に光反応性基を有するフッ素樹脂100重量部に対して0.1~10重量部用いることが好ましい。

【0039】また、感光性樹脂組成物には、必要に応じてさらに他の添加物、例えば、保存時の安定性を高めるために公知のラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑止剤、現像液による未露光部分の溶解除去速度を速めるために溶解促進剤、接着助剤などをさらに含有してもよい。このようなラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑止剤としては例えば、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノ、ハイドロキノ、ピロガロール、ナフチルアミン、フェノチアジン、アリルフォスファイト、ニトロソアミン等を挙げることができる。

【0040】また、接着助剤としては、例えばγ-アミノプロピルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、ジメトキシメチル-3-ヒペリジノプロピルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)スクシンイミド、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタルアミド酸、ベンゾフェノン-3,3'-ビス(N-[3-トリエトキシシリル]プロピルアミド)-4,4'-ジカルボン酸、ベンゼン-1,4-ビス(N-[3-トリエトキシシリル]プロピルアミド)-2,5-ジカルボン酸等が挙げられる。本発明になる感光性樹脂組成物は、上記の各種成分を含むが、これらの混合順序、混合方法には、結果として均一な溶液が作製できれば特に制限はない。

【0041】本発明の感光性樹脂組成物を用いて樹脂膜を製造する方法の一例を以下に示す。用いられる基板としては、化合物半導体、シリコンやリチウムナイオベートなどの単結晶ウエーハ、ガラス基板、ポリイミドやポリエステルなどの重合体フィルム、金属箔を表面に持つ樹脂基板、ステンレスや銅といった金属基板などが挙げられる。

【0042】基板上に本発明の感光性樹脂組成物からなるフィルムを形成するためには、溶媒を含む感光性樹脂組成物を物品に塗布した後に、ホットプレート、オーブンなどの装置で加熱乾燥して溶媒を揮発させる方法が好ましく採用される。この際、下地との十分な密着性を確保するために、下地表面をカップリング剤で処理してもよい。樹脂組成物の塗布には、溶剤により適当な粘度に調製し、スピンコート法、ディッピング法、ポッティング法、ダイコート法、スプレーコート法などを用いればよく、コーティング対象である物品の形状、必要膜厚などから適宜選択すればよい。

【0043】本発明の感光性樹脂組成物を、半導体素子の層間絶縁膜、半導体素子のα線遮蔽膜等に適用する場合、膜圧の面内分布の均一性からスピンコート法が好ましい。多層配線板の層間絶縁膜に適用する場合、スピンコート法とともに、より高い液歩留りである方法として、ダイコート法が好ましい。まず、溶媒を含む本発明の感光性樹脂組成物をシリコンウエーハなどの支持基板に乾燥後の膜厚が1~100μm、好ましくは5~15μmとなるように塗布する。塗布した塗膜を乾燥(例えば、70~90℃、5~20分程度)した後に、所望形状のフォトマスクを通して紫外線、可視光、電子線、X線などによって露光を行うが、これらの中で紫外線がとくに好ましい。

【0044】パターン状に光照射するためには、従来より知られている種々の露光装置が用いられる。たとえば、超高圧水銀灯を光源とするコンタクト露光機、ミラープロジェクション露光機、i線又はg線ステッパー、メタルハライドランプを光源とする露光機、レーザーを光源とする露光機が使われる。露光機、パターン性を向上させる目的でホットプレート、オーブンなどの加熱処理を必要に応じて行うことができる。温度範囲は60℃~110℃までが好ましい。次に、スプレー、バドル、シャワー、揺動浸漬など従来より知られている現像処理を行う。このとき未露光部では重合体鎖が架橋していないため現像液に溶解する。一方、露光部では重合体鎖が架橋しているため、現像液に不溶となる。現像処理に用いる現像液としては、露光膜の未照射部分を適当な時間内に溶解除去できるものが好ましい。

【0045】樹脂が主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するものである場合、現像液として、種々の非プロトン性含フッ素溶剤又は種々の非プロトン性含フッ素溶剤とプロトン性含フッ素溶剤との混合物を用いることができる。さらに、組成物を溶解した溶媒自体が使用可能な場合もある。樹脂が、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するものである場合、アルコール類、ケトン類、有機酸類、アルデヒド類、アミン類などの親水性有機溶剤と水の混合溶剤、含酸素炭化水素及び含フッ素化合物の混合溶剤が用いられる。含酸素炭化水素としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が挙げられる。含フッ素化合物としては、ペルフルオロ(1,2-ジメチルシクロブタン)などのフルオロカーボン類、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ などのフルオロエーテル類、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ などの含フッ素アルコール類が挙げられる。さらに、組成物を溶解した溶媒自体が使用可能な場合もある。

【0046】現像後ただちに現像を停止させる目的でリンスを行うことが好ましい。リンス液としてはエタノー

ル、メタノール、水などの貧溶剤などが用いられる。最後に、現像処理された所定のレリーフパターンを加熱処理し、レリーフパターン中に残存する溶媒を揮発させフッ素樹脂膜が形成される。

【0047】このようにして本発明の感光性樹脂組成物より形成した樹脂膜は半導体素子のバッファークコート膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜、 $\alpha$ 線遮蔽膜等として適用することができる。また、多層配線板の層間絶縁膜として適用することができる。本発明における物品は、前記感光性樹脂組成物を用いて形成された樹脂膜を有してなるものであり、各種電子部品が挙げられる。電子部品としては、半導体素子、多層配線板等が挙げられ、半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリ）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリ）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、フラッシュメモリ等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子などが挙げられる。

【0048】本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成した樹脂膜を半導体素子のバッファークコート膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜、 $\alpha$ 線遮蔽膜として適用することにより、低誘電率、高絶縁耐圧といった優れた電気特性による素子の信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化を達成でき、かつ高温域における優れた機械物性による高信頼性化を図ることができる。本発明における多層配線板とは、MCM（マルチ・チップ・モジュール）などの高密度配線板を含む。本組成物より形成した塗膜を層間絶縁膜として適用することにより、上記と同じく信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化と同時に高信頼性化を達成できる。

【0049】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

#### 例1（合成例）

##### フッ素樹脂の合成

ペルフルオロ（ブテニルビニルエーテル）35g、イオン交換水150g、メタノール20g及び重合開始剤として  $((\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO})_2$  90mgを、内容積200ccの耐圧ガラス製オートクレープに入れ、系内を3回窒素で置換した後、40℃で22時間懸濁重合を行って重合体（以下、重合体Aという）を28g得た。重合体Aの固有粘度 $[\eta]$ は、ペルフルオロ（2-ブチルテ

トラヒドロフラン）中30℃で0.2dl/gであった。さらに、重合体Aを空气中300℃で3時間熱処理した後、水中に浸漬して重合体（以下、重合体Bという）を得た。重合体BのIRスペクトルにはカルボン酸に帰属されるピークが確認され、カルボン酸量は、0.03ミリモル/g重合体であった。

#### 【0050】例2（合成例）

##### フッ素樹脂の合成

ペルフルオロ（ブテニルビニルエーテル）40g、メチルペルフルオロ（4-ビニロキシブタノエート）1.6g、イオン交換水150g及び重合開始剤として  $((\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO})_2$  90mgを、内容積200ccの耐圧ガラス製オートクレープに入れ、系内を3回窒素で置換した後、40℃で24時間懸濁重合を行い、重合体を30g得た。この重合体の固有粘度 $[\eta]$ は、ペルフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）中30℃で0.34dl/gであった。さらに、この重合体のメチルエステル基を、周知の方法で加水分解させ、0.12ミリモル/g重合体のカルボン酸基を有する重合体（以下、重合体Cという）を得た。

#### 【0051】例3（合成例）

##### フッ素樹脂の合成

テトラフルオロエチレンとメチルペルフルオロ（4-ビニロキシブタノエート）を、 $((\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO})_2$ を開始剤として、40℃、7.0kg/cm<sup>2</sup>の条件でバルク重合させて得られた共重合体を加水分解し、1.3ミリモル/g重合体のカルボン酸基を有する重合体（以下、重合体Dという）を得た。さらに重合体Dを水素化ホウ素ナトリウム存在下、ジクロロペンタフルオロエタン/1-プロパノール中に浸漬して、5時間還流させた後に、洗浄、乾燥を行い、重合体（以下、重合体Eという）を得た。重合体EのIRスペクトルには水酸基に帰属されるピークが確認された。

#### 【0052】例4（実施例）

重合体B10gをパーフルオロトリブチルアミン80gに溶解した。イエローライトの照明下、この溶液90gと、光開始剤としてベンゾフェノン200mg、光反応基を導入するための化合物として3-アミノプロピルメタクリレート50mg、架橋剤として3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロオクタン1,8-ジアクリレート600mgを2-（パーフルオロヘキシル）エタノール10gに溶解した溶液を混合、濾過した。

【0053】得られた感光性樹脂溶液をシリコンウエハー上にスピンコートで3 $\mu$ mの膜厚になるようにスピン塗布し、ついで窒素オープンで80℃/10分間のアリーブを行った。次にフォトマスクを介して、超高圧水銀灯を光源とするコンタクト露光機にてパターン露光を行った。このときの露光量は500mJ/cm<sup>2</sup>であった。露光後窒素オープンで90℃/5分間のポストアリーブを行い、パーフルオロトリブチルアミンで浸漬現像し、引き

続いて純水でリンス処理を行い、乾燥させ、レリーフパターンを得た。

【0054】現像後のパターンを拡大鏡にて観察し、クラックの発生やパターンの変形がなく、シリコンウエハーとの密着性も良好であった。また、得られたフッ素樹脂パターンについて、開口径（最小開口スルホール径、数字が小さいほど解像度が優れている）を測定した。また、得られたフッ素樹脂を基板から剥離し、誘電率及び光透過率を測定した。表1に検討した材料と評価結果を示す。

【0055】例5～15（実施例）

例4（実施例）と同様の操作で、例1、2及び3（合成例）で得られた重合体B、C及びDを用いて、検討を行った。表1及び表2に検討した材料と評価結果を示す。\*

\*【0056】例16～17（比較例）

ポリイミド前駆体の合成例

撹拌器、温度計及び窒素導入管を備えた200mlのガラスフラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（0.04モル）をN-メチル-2-ピロリドン100gへ溶解させ、ピロメリット酸二無水物（0.04モル）を室温で加え反応させた。5時間撹拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。さらにこの溶液を70℃で5時間加熱して粘度を80ポアズ（25℃）に調整し、これをポリアミド酸溶液1とした。このポリアミド酸溶液に表2に示す感光剤の配合を行い、実施例と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0057】

【表1】

表 1

	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
重合体 B	10	10	10	10	—	—	—
重合体 C	—	—	—	—	10	10	10
重合体 D	—	—	—	—	—	—	—
パーフルオロブチルアミン(溶剤)	80	80	80	80	80	80	80
ポリアミド酸溶液1(固形分)	—	—	—	—	—	—	—
ベンゾフェノン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3-N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート	0.05	0.05	—	—	0.05	0.05	—
3-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	—	—	0.05	0.05	—	—	0.05
3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロオクタン-1,8-ジオール	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
2-(パーフルオロヘキシル)エタノール	10	10	10	10	10	10	10
ミヒラーケトン	0.02	—	0.02	—	0.02	—	0.02
パターン形状	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
残膜率(μm)	84	73	87	76	85	77	85
開口寸法(μm)	20	20	20	20	20	20	20
硬化後膜厚(μm)	3.0	2.8	3.1	2.9	3.1	2.9	3.0
誘電率(kHz)	2.2	2.3	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1
光透過率(%、波長500nm)	94	94	95	96	92	93	94

【0058】

※ ※【表2】

表 2

	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
重合体 B	—	—	—	—	—	—	—
重合体 C	10	—	—	—	—	—	—
重合体 D	—	10	10	10	10	—	—
パーフルオロブチルアミン(溶剤)	80	80	80	80	80	—	—
ポリアミド酸溶液 1(固形分)	—	—	—	—	—	69.9(10)	69.9(10)
ベンゾフェノン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3-N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート	—	0.05	0.05	—	—	8.18	8.18
3-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	0.05	—	—	0.05	0.05	—	—
3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロオキタン-1,8-ジオキサレート	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	—
2-(パーフルオロヘキシル)エタノール	10	10	10	10	10	—	—
ミヒラーケトン	—	0.02	—	0.02	—	0.02	—
パターン形状	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
膜厚率 ( $\mu\text{m}$ )	71	89	77	88	71	84	77
開口寸法 ( $\mu\text{m}$ )	20	20	20	20	20	30	30
硬化後膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	2.8	3.2	2.8	3.2	2.7	3.2	3.0
誘電率 (kHz)	2.1	2.2	2.2	2.2	2.1	3.4	3.4
光透過率(%,波長500nm)	90	94	95	95	92	31	30

## 【0059】

【発明の効果】請求項1～5に記載の感光性樹脂組成物は、低誘電、低吸湿、優れた感光特性及び透明性を有する。請求項6に記載の感光性樹脂組成物は、前記課題に加え、より優れた感光特性を有する。請求項7に記載の\*

\*樹脂膜の製造法によれば、低誘電、低吸湿等の膜特性に優れ、形状の良好なパターンの樹脂膜を形成できる。請求項8に記載の物品は、低誘電、低吸湿等の膜特性に優れたバッファークोट膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜、 $\alpha$ 線遮蔽膜などを有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 克巳  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 松倉 郁生  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(72)発明者 横塚 俊亮  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to goods, such as electronic parts, such as a semiconductor device and a thin film multilayer-interconnection plate, at a photopolymer constituent and the manufacturing method list of the resin film which used it.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is polyimide or its precursor, and what has photograph patterning by itself is called photosensitive polyimide, and is used for the application of the surface protective coat of a semiconductor device, an interlayer insulation film, the interlayer insulation film of a thin film multilayer substrate, etc., etc. What for example, the polyamide acid was made to react to photosensitive polyimide with hydroxy group content acrylate, and was made into ester (JP,55-41422,B), the thing (JP,54-145794,A) which blends with a polyamide acid what can form the isolation carboxyl group and salt linkage of a polyamide acid like amino-group content acrylate, and introduces a photosensitive radical are known. While it was very useful as a thermally stable polymer which can form a relief pattern, since photosensitive polyimide had polar high imide structure, it was difficult for developing a low dielectric type and low moisture absorption type thing.

[0003] As ingredients other than polyimide, although photosensitivity-ization of resin, such as poly benzoxazole, polybenzimidazole, and poly benz-cyclo-butene, is tried, it has come to obtain sufficient engine performance. On the other hand, a fluororesin is a material which generally has the property which was excellent in respect of chemical resistance, a low dielectric, high insulation, water-repellent oil repellency, melting moldability, etc. However, since it was nonphotosensitivity, in order to have obtained the relief pattern, the conventional thing applied the resist, performed exposure and development, performed a sentiment or dry etching, and needed the complicated procedure of exfoliating a residual resist, for the appropriate back.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Invention according to claim 1 to 5 cancels the trouble of the above conventional techniques, and relates to the photopolymer constituent which has low dielectricity, low moisture absorption, the outstanding sensitization property, and transparency. Moreover, in addition to said technical problem, invention according to claim 6 relates to the photopolymer constituent which has the more excellent sensitization property. Moreover, invention according to claim 7 is excellent in film properties, such as low dielectricity and low moisture absorption, and relates to the manufacturing method of the resin film which can form a pattern with a good configuration. Furthermore, invention according to claim 8 relates to goods which have resin film, such as a surface protective coat which is excellent in film properties, such as low dielectricity and low moisture absorption, passivation film, and an interlayer insulation film, such as electronic parts, such as a semiconductor device and a thin film multilayer-interconnection plate.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the photopolymer constituent which comes to

contain a kind of compound chosen from the fluoro-resin which has (A) photoreaction radical, and (B) photopolymerization initiator and an azide compound at least. Moreover, this invention relates to said photopolymer constituent with which the fluoro-resin which has said photoreaction radical has a fluorine-containing aliphatic series ring structure in a principal chain. Moreover, this invention relates to said photopolymer constituent with which the fluoro-resin which has a photoreaction radical has fluorine-containing aliphatic series structure in a principal chain. Moreover, this invention relates to said photopolymer constituent which the photoreaction radical has added to the fluoro-resin through ionic bond. Moreover, this invention relates to said photopolymer constituent which the photoreaction radical has added to the fluoro-resin through covalent bond. Moreover, this invention relates to said photopolymer constituent whose photoreaction radical is an organic radical which has a partial saturation double bond.

[0006] Moreover, this invention relates to the manufacturing method of the resin film characterized by removing an unexposed part with a developer, after irradiating an activity beam of light through a photo mask at the film obtained from said photopolymer constituent. Furthermore, this invention relates to the goods which come to have the resin film formed using said photopolymer constituent.

[0007]

[Embodiment of the Invention] (A) in this invention is a fluoro-resin which has a photoreaction radical, and the thing of solvent fusibility is used preferably. Solvent fusibility can be adjusted by controlling the class of monomer, and its copolymerization presentation. In a fluoro-resin, a photoreaction radical means the radical in which dimerization or a polymerization is possible by the activity beam of light or chemical rays. The nitrene radical generated as such a radical from the organic radical or azide compound which has at least one or more partial saturation double bonds, and the organic radical which reacts are desirable. Specifically, the residue of the monovalence of the structure from which one hydrogen atom on a compound of compounds, such as radicals, such as an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a vinyl group, an allyl group, a cinnamoyl radical, a diazo group, an azide radical, and the Singh Nami Liden radical, a chalcone, an iso coumarin, 2, 5-dimethoxy stilbene, styryl pilus JJUMU, a thymine, alpha-phenyl maleimide, an anthracene, and 2-pyrone, separated etc. is illustrated. In these, since the radical which has a partial saturation double bond is excellent in a sensitization property, it is more desirable. Since carrying out by making the compound which has the above photoreaction radicals react by ionic bond or covalent bond can give good photoreaction nature simply, installation of a photoreaction radical is desirable.

[0008] Since the fluoro-resin (2) which has fluorine-containing aliphatic series structure as a fluoro-resin which has (A) photoreaction radical in this invention in the fluoro-resin (1) which has a fluorine-containing aliphatic series ring structure in a principal chain, or a principal chain is excellent in a film property, it is desirable.

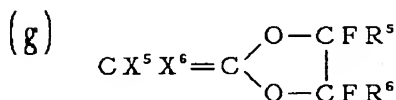
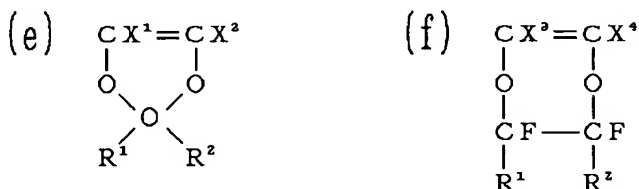
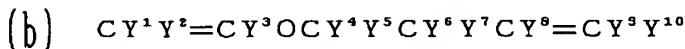
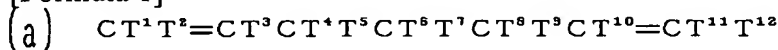
[0009] It means having the structure which the fluorine atom or the fluorine content radical has combined with some carbon atoms [ at least ] which are carbon atoms in the carbon chain from which one or more [ of the carbon atom which constitutes an aliphatic series ring as having a fluorine-containing aliphatic series ring structure in a principal chain ] constitutes a principal chain, and constitute an aliphatic series ring. What is obtained by carrying out cyclopolymerization of the fluorine-containing monomer which has two or more polymerization nature double bonds as such a fluoro-resin (1), and the thing which introduced the functional group into the fluoro-resin which has a fluorine-containing aliphatic series ring structure in the principal chain obtained by carrying out the polymerization of the monomer which has a fluorine-containing aliphatic series ring structure are mentioned.

[0010] As a fluorine-containing monomer which has two or more polymerization nature double bonds, what is expressed with a formula (a), a formula (b), a following formula (c), or a following formula (d) is illustrated. However, T1-T12 in a formula (a) - a formula (d), Y1-Y10, Z1-Z8, and W1-W8 are F or CF<sub>3</sub> independently, respectively. As a monomer which has a fluorine-containing aliphatic series ring structure, what is expressed with a formula (e), a following formula (f), or a following formula (g) is illustrated. However, X1-X6 in a formula (e) - a formula (g) are F or CF<sub>3</sub> independently, respectively.

R1-R6 are F, CnF2n+1, or CnF2n+1-pHpOq(s) independently, respectively, the integer of 0-5 and q of n are the integers of 0-2 here, and R4, R5, and R6 may connect the integer of 1-5, and p with R1, and R2 and R3, and they may form the ring.

[0011]

[Formula 1]



[0012] The fluororesin which has an aliphatic series ring structure in the principal chain obtained by carrying out cyclopolymerization of the fluorine-containing monomer which has two or more polymerization nature double bonds is well-known at JP,63-238111,A, JP,63-238115,A, JP,7-316235,A, etc. That is, it is the fluororesin copolymerized and obtained [ monomers / other / homopolymerization or these monomers, and / radical polymerization nature ] in monomers, such as perfluoro-[ perfluoro-/perfluoro-(allyl vinyl ether), / (butenyl vinyl ether), and ] (bisvinyl oxy-methane). in the fluorine-containing monomer which has these two or more polymerization nature double bonds, the perfluoro-ether mentions as a desirable thing -- having -- for example, following general formula (I): -- [Formula 2]



The polymer of one sort or two sorts or more of monomers of the perfluoro-ether shown by (however, n shows 0 or one or more integers meaning the number of repeats, m shows 0 or one or more integers meaning the number of repeats, and the sum total of n and m is one or more) or the copolymer of these monomers and other monomers is mentioned.

[0013] As the perfluoro-ether shown by the above-mentioned general formula (I), for example, 0-5m have [ n ] the thing of 0-5, and the thing of n+m of 1-6 is desirable. Specifically, perfluoro-[ perfluoro-/perfluoro-/perfluoro-/perfluoro-(allyl vinyl ether), / (butenyl vinyl ether), / (diaryl ether), / (butenyl allyl compound ether), ] (jib thenyl ether), etc. are mentioned. Moreover, as the other perfluoro-ether, perfluoro-[ perfluoro-/perfluoro-/perfluoro-(bisvinyl oxy-methane), / (bisallyl oxy-methane), / (bisvinyl oxy-ethane), ] (bisallyl oxy-ethane), etc. are mentioned.

[0014] As these monomers and other radical polymerization nature monomers which may be copolymerized Perfluoro-vinyl ether, such as perfluoro-olefins, such as tetrafluoroethylene, and the perfluoro-divinyl ether, The fluorine content monomer which has the derivative of carboxylic acids, such as perfluoro-[ methyl ] (4-BINIROKISHI-BUTANOETO) and a perfluoro-(3, 6-dioxa-4-methyl-7-octene sulfinyl) fluoride, or a sulfonic acid, Fluorine content monomers, such as vinyl fluoride, vinylidene fluoride, and chlorotrifluoroethylene, Although styrene monomers, such as acrylic monomers, such as hydrocarbon system monomers, such as ethylene and a propylene, an acrylic acid, methacrylic acids, and these alkyl ester, styrene, and vinyltoluene, etc. are mentioned, a fluorine content



monomer is mentioned as a desirable thing. the monomers (fluorine-containing monomer which has said two or more polymerization nature double bonds) which give a fluorine-containing aliphatic series ring structure when using other monomers together -- a monomer total amount -- receiving -- more than 20 mol % -- using is desirable from fields, such as transparency and a mechanical property.

[0015] Moreover, the fluoro-resin which has an aliphatic series ring structure in the principal chain obtained by carrying out the polymerization of the monomer which has a fluorine-containing aliphatic series ring structure is well-known at JP,63-18964,B, JP,7-70107,A, etc. Namely, perfluoro-(the 2 and 2-dimethyl -1, 3-JIOKI SOL), Perfluoro-[ perfluoro-(the 2-methyl -1 3-JIOKI SOL), ] (2-ethyl -1, 3-JIOKI SOL), Perfluoro-[ perfluoro-(the 2-propyl -1 3-JIOKI SOL), ] (2-butyl -1, 3-JIOKI SOL), 2, 2, the 4-trifluoro-5-trifluoro methoxy -1, 3-JIOKI SOL, 2, 2, the 4-trifluoro-5-trifluoro methoxy -1, 3-JIOKI SOL, 2, 2, 4-trifluoro-5-pentafluoro ethoxy one -1, 3-JIOKI SOL, 2, 2, 4-trifluoro-5-heptafluoro propoxy - 1, 3-JIOKI SOL, 2, 2, 4-trifluoro-5-nona fluoro butoxy - 1, 3-JIOKI SOL, It is the fluoro-resin copolymerized and obtained [ monomer / homopolymerization, or / these monomers and the above-mentioned radical polymerization nature monomer ] in the monomer which has fluorine-containing ring structures, such as 2, 2, 4, 5-tetrafluoro -1, and 3-JIOKI SOL.

[0016] Moreover, the fluoro-resin which copolymerizes the monomer which has fluorine-containing aliphatic series ring structures, such as perfluoro-[ above ] (the 2 and 2-dimethyl -1, 3-JIOKI SOL), 2 and 2, the 4-trifluoro-5-trifluoro methoxy -1, and 3-JIOKI SOL, and the fluorine-containing monomer which has two or more polymerization nature double bonds, such as perfluoro-[ perfluoro-/ perfluoro-/ above / (allyl vinyl ether), / (butenyl vinyl ether), and ] (bisvinyl oxy-methane), and is obtained is sufficient. the fluoro-resin which has a fluorine-containing aliphatic series ring structure in a principal chain -- the inside of the repeat unit of a fluoro-resin -- a fluorine-containing aliphatic series ring structure -- 20-100-mol % -- what is contained is desirable from fields, such as transparency and a mechanical property.

[0017] In the above-mentioned fluoro-resin, a functional group can be introduced and a photoreaction nature machine can be introduced by ionic bond or covalent bond through this functional group. As the introductory approach of a functional group, the following approaches of 1-11 are desirable.

- 1) How to introduce a carboxyl group into the end group of a fluoro-resin by performing a polymerization to intramolecular under existence of the initiator which has functional groups, such as a carboxyl group, or these precursor radicals, for example, an acyl group, or a chain transfer agent.
- 2) How to introduce a sulfonic group into the end of a fluoro-resin by performing a polymerization to intramolecular under existence of the initiator which has functional groups or these precursor radicals, such as a sulfonic acid, or a chain transfer agent.
- 3) How to make carry out oxidization decomposition of the side chain of a fluoro-resin, or the end, carry out water treatment of this subsequently, and introduce a carboxyl group by carrying out high temperature processing of the fluoro-resin under oxygen existence.
- 4) Methyl How to make carry out copolymerization of the monomer which has carboxylic-acid derivative radicals, such as perfluoro-(5-OKISA-6-HEPUTENOETO), and introduce a carboxylic-acid derivative radical into the side chain of a fluoro-resin.

[0018] 5) How to make carry out copolymerization of the monomer which has sulfonic-acid derivative radicals, such as a perfluoro-(3 and 3-dioxa-4-methyl-7-octene sulfinyl) fluoride, and introduce a sulfonic-acid derivative radical into the side chain of a fluoro-resin.

6) How to hydrolyze a carboxylic-acid derivative radical, to return a carboxylic-acid derivative radical to a carboxyl group, make a carboxylic-acid derivative radical and amines it react to a hydroxyl group, and change into a carboxylic-acid amide group.

7) How to return a carboxyl group, make a carboxyl group and amines react to a hydroxyl group, and change into a carboxylic-acid amide group.

8) How to change into a nitrile group by making ammonia react to a carboxylic-acid derivative radical, and performing dehydration further.

9) How to hydrolyze a sulfonic-acid derivative radical and change into a sulfonic group.

10) How to make amines react to a sulfonic-acid derivative radical or a sulfonic group, and change into

a sulfonic-acid amide group.

11) How to make a silane coupling agent etc. react to a carboxyl group or a hydroxyl group, and introduce an alkoxy silyl radical or a silanol group.

[0019] next, as a fluororesin (2) which has fluorine-containing aliphatic series structure in a principal chain Perfluoro-[ perfluoro-/ methyl / (5-OKISA-6-HEPUTENOETO), ] (4, 7-dioxa-5-methyl-8-NONENOETO), The copolymer of the monomer and tetrafluoroethylene which have a carboxylic-acid derivative radical or sulfonic-acid derivative radicals, such as a perfluoro-(3, 5-dioxa-4-methyl-7-octene sulfinyl) fluoride, Or the copolymer of the monomer and tetrafluoroethylene which have the monomer, the above-mentioned carboxylic-acid derivative radical, or sulfonic-acid derivative radical chosen from perfluoro-[ ethylene, hexafluoropropylene, ] (alkyl vinyl ether), etc. is mentioned. The carbon atom in the carbon chain which constitutes a principal chain as having fluorine-containing aliphatic series structure in a principal chain means having the structure which the fluorine atom or the fluorine content radical has combined with some carbon atoms [ at least ] in a carbon chain, excluding the carbon atom which constitutes an aliphatic series ring.

[0020] A carboxyl group, a hydroxyl group, a carboxylic-acid amide group, a nitrile group, a sulfonic-acid amide group, an alkoxy silyl radical, a silanol group, etc. can be introduced like the introductory approaches 1-11 of the above-mentioned functional group using the carboxylic-acid derivative radical or sulfonic-acid derivative radical in these fluororesins (2).

[0021] The approach of blending the polymer which has a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, etc. in the polymer which introduced the functional group in a solvent in order to make a photoreaction radical add by ionic bond, and a photoreaction nature machine, for example, the amine compound which has a partial saturation double bond, is mentioned as a desirable thing. In this case, the amine of the amine compound which has the carboxylic-acid radical, sulfonic group, etc. and partial saturation double bond of a polymer adds by ionic bond, and a photoreaction radical is introduced into a polymer.

Moreover, in order to make a photoreaction radical add to the polymer which introduced the functional group by covalent bond, the approach of introducing a photoreaction radical etc. is mentioned by the reaction with the compound which has a partial saturation double bond with the carboxylic-acid radical or the hydroxyl group, the ester bond, or the functional group that carries out amide association of a polymer. For example, it can illustrate as what has the desirable approach to which the carboxylic-acid radical, hydroxyalkyl acrylate, or hydroxyalkyl methacrylate of a polymer is made to react.

[0022] As an example of the amine compound which has the partial saturation double bond whose compound which introduces a photoreaction nature machine into resin by ionic bond is desirable 3-aminopropyl methacrylate, 3-aminoethyl methacrylate, 2-aminopropyl methacrylate, 2-aminoethyl methacrylate, 2-dimethylaminoethyl methacrylate, 3-dimethylaminopropyl methacrylate, 2-diethylaminoethyl methacrylate, 3-diethylamino propyl methacrylate, Allylamine, a diaryl amine, a triaryl amine, a 2-methyl-2-butenyl amine, A 1-methyl-1-butenyl amine, 2, a 4-diethyl-1-pentenyl amine, The Tori (2-butenyl) amine, the Tori (2-methyl-2-propenyl) amine, 2-(N and N-dimethylamino) propylacrylate, 3-(N and N-dimethylamino) propylacrylate, 3-(N and N-dimethylamino) propyl methacrylate, 3-(N and N-dimethylamino) propyl cinnamate, N and N-dimethyl allylamine, an N-methyl-diaryl amine, N-propyl diaryl amine, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, 2-vinyl-6-methylpyridine, 4-butenyl pyridine, 4 -(1-propenyl butenyl)- A pyridine, 4-pentenyl pyridine, 4-(1-butenyl pentenyl) pyridine, 2 -(4-pyridyl)- Allyl alcohol etc. is mentioned.

[0023] In preparing the mixed solution of resin and the compound which has a photoreaction radical, in this invention, it is desirable to choose the thing which makes these dissolve in coincidence as a solvent. When resin is a fluororesin which has a fluorine-containing aliphatic series ring structure in a principal chain, the mixture of the aprotic fluorine-containing solvent and protic fluorine-containing solvent like a publication is illustrated by JP,7-112126,A as a desirable thing. Although the compound which does not dissolve in an protic fluorine-containing solvent, but has a photoreaction radical conversely although the fluororesin with which characteristic one has a fluorine-containing aliphatic series ring structure in a principal chain here dissolves in an aprotic fluorine-containing solvent dissolves in an protic fluorine-containing solvent, it is the point of dissolving both in coincidence, by not dissolving in an aprotic

fluorine-containing solvent, therefore making it a partially aromatic solvent.

[0024] An aprotic fluorine-containing solvent is a fluorine-containing solvent which does not dissociate under the usual reaction condition and does not produce a proton, and a well-known thing can be used. Fluorine-containing cyclic ether, such as perfluoro- [ fluorine-containing alkylamines, such as fluorine-containing aliphatic hydrocarbon, such as a perfluoro-decalin, a perfluoro-cyclohexane, a perfluoro-hexane, a perfluoro-octane, 1H, 1H, 1H and 2H, a 2H-perfluoro-octane, 1H, 1H, 1H and 2H, and a 2H-perfluoro-decane, perfluoro-tripentylamine, perfluoro-tributylamine and perfluoro-tripropylamine, and ] (2-butyl tetrahydrofuran); and straight chain fluoro ether are illustrated. Two or more sorts may use these, mixing.

[0025] An protic fluorine-containing solvent is a fluorine-containing solvent which dissociates and is easy to produce a proton, and a well-known thing is used. Fluorine-containing alcohol, such as  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , and  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , is illustrated suitably. Two or more sorts of these may be used together.

[0026] When mixing and using an aprotic fluorine-containing solvent and an protic fluorine-containing solvent, although the mixing ratio is selected so that both fluororesin and compound which has a photoreaction nature machine may dissolve, 1 / 99 - 99/1 are desirable at the weight ratio of the former/latter. In addition, when both dissolve, an aprotic fluorine-containing solvent may be used for two of independent or sorts [ them ] or more, mixing.

[0027] In the case of the fluororesin with which resin has fluorine-containing aliphatic series structure in the above-mentioned principal chain, the partially aromatic solvent of hydrophilic organic solvents, such as alcohols like the publication to JP,2-48579,A, ketones, organic acids, aldehydes, and amines, the partially aromatic solvent of water, an oxygenated hydrocarbon like the publication to JP,7-76644,A, and a fluorine-containing compound is illustrated as a desirable thing.

[0028] As an oxygenated hydrocarbon, there are ether, such as alcohols, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, and tert-propyl alcohol, ethylene glycol monoethyl ether, and ethylene glycol monomethyl ether, dimethyl sulfoxide, etc., in these, a polar solvent is desirable and what has a carbon atomic number in the range of 1-4 is desirable. As a fluorine-containing compound, moreover, 1 and 1-dichloro-1-fluoro ethane, Hydrochlorofluorocarbon, such as 2, 2, and 2-trifluoro-1,1-dichloroethane and dichloropentafluoropropane Hexafluoropropane, octafluoropropane, a deca fluoro pentane, Fluorocarbon, such as a dodeca fluoro hexane, tetrafluoro ethyl-trifluoro ethyl ether, Fluorine alcohols, such as 5 fluoro ether [ , such as the methyl-hexafluoro propyl ether ], trifluoro ethanol, and propanol fluoride and hexafluoro isopropanol, etc. are used. As for these mixing ratios, 1 / 99 - 99/1 are desirable at the mixed weight ratio of an oxygenated hydrocarbon / fluorine-containing compound, and 10 / 90 - 90/10 are more desirable.

[0029] Although especially a limit does not have the amount used to the resin of a solvent, 1 / 99 - 99/1 are desirable at the weight ratio of a solvent/resin.

[0030] In this invention, as a photopolymerization initiator which is one of the (B) components, for example Benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, A 2-t-butyl anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, 4, and 4'-screw (dimethylamino) benzophenone, An acetophenone, benzophenone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, Diphenyl disulfide, a phenanthrene quinone, 2-isopropyl thioxan ton, Riboflavin tetra-butyrate, N-phenyl diethanolamine, 2-(O-ethoxycarbonyl) oxy-imino - 1, 3-diphenyl propane dione, 1-phenyl-2-(O-ethoxycarbonyl) oxy-imino propane-1-ON, A 3, 3', 4, and 4'-tetrapod (tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone, A benzyl dimethyl ketal, 1-(4'-methylthio phenyl)-2, and 2-dimethyl-2-morpholino acetophenone, A thioxan ton, 2, 4-diethyl thioxan ton, 2, 4-diisopropyl thioxan ton, A 2-chloro thioxan ton, 4, and 4'-screw (diethylamino) benzophenone, Camphor quinone, benzyl, 4, and 4'-dimethoxy benzyl, the O-ethoxycarbonyl-1-phenyl -1, a 2-propane dione-2-oxime, O-ethoxycarbonyl -1, 3-diphenyl - 1, 2, and 3-propane trione-2-oxime, The O-benzoyl-1-phenyl -1, a 2-propane dione-2-oxime, The O-benzoyl -1, 3-diphenyl - 1, 2, and 3-propane trione-2-oxime, N-phenylglycine, N-(4-chlorophenyl) glycine, N-(4-

cyanophenyl) glycine, N-(4-methyl sulfonyl phenyl) glycine, an N-methyl-N-(4-chlorophenyl) glycine, An N-methyl-N-(4-cyanophenyl) glycine, an N-methyl-N-(4-methyl sulfonyl phenyl) glycine, 2-(2-chlorophenyl)-4, 5-diphenyl imidazolyl dimer, 9-phenyl acridine, a 7-diethylamino-3-benzoyl coumarin, A 3 and 3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin), 7-diethylamino-3-(4'-cyano benzoyl) coumarin, 3, and 3'-carbonyl screw (7-methoxy coumarin) etc. is mentioned. Two or more kinds of these may be combined, and may be used.

[0031] the fluoro resin 100 weight section which generally has a photoreaction nature machine although there is especially no limit about the amount of the photopolymerization initiator used -- receiving -- \*\*\*\* for 0.1 - 10 weight sections -- things are desirable.

[0032] (B) As an azide compound, the 4 and 4'-bis-azide -3, a 3'-dimethoxy biphenyl, 2, 6-screw (4-azide benzal) cyclohexanone, 2, a 6-screw (4-azide benzal)-4-carboxy cyclohexanone, 2, 6-screw (4-azide benzal)-4-methylcyclohexanone, 4-azide chalcone, etc. are mentioned among components. Two or more kinds of these may be combined, and may be used. Moreover, the bis-azide compound which has an aromatic series azide radical in the both ends of a molecule does not interfere, either. the fluoro resin 100 weight section which generally has a photoreaction nature machine although there is especially no limit about the amount of the azide compound used -- receiving -- \*\*\*\* for 0.1 - 10 weight sections -- things are desirable.

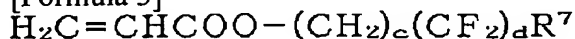
[0033] In the photopolymer constituent of this invention, a well-known sensitizer may be contained further if needed. as the sensitizer used -- for example, 3-permutation coumarin compound (for example, 3-benzoyl coumarin --) A 3-benzoyl-7-methoxy coumarin, the 3-benzoyl -5, 7-dimethoxy coumarin, 3 - (4' cyano benzoyl)- A coumarin, a 3-(4'-cyano benzoyl)-7-methoxy coumarin, 3-(4'-cyano benzoyl)-5, 7-dimethoxy coumarin, 3-thienyl carbonyl coumarin, A 3-thienyl carbonyl-7-methoxy coumarin, 3-thienyl carbonyl -5, 7-dimethoxy coumarin, A 3-thienyl carbonyl-7-diethylamino coumarin, a 3-thienyl carbonyl-7-dimethylamino coumarin, 3-(4'-methoxy benzoyl) coumarin, a 3-(4'-methoxy benzoyl)-7-methoxy coumarin, A 3-(4'-methoxy benzoyl)-5, 7-methoxy coumarin, 3, and 3'-carbonyl bis--7-(diethylamino) coumarin, The 3 and 3'-carbonyl bis--7-(methoxy) coumarin, 3, and 3'-carbonyl screw -5, 7-(dimethoxy) coumarin, etc., an aza-benzal cyclohexanone compound (for example, 2 and 6-screw (p-N and N-diethylamino benzal)-4-methyl-4-aza-Sickle hexa -- non) 2 Six - non [ screw (p-N and N-dimethylamino benzal)-4-methyl-4-aza-Sickle hexa ] 2 Six - non [ screw (p-N and N-diethylamino benzal)-4-ethyl-4-aza-Sickle hexa ] 2 Six - non [ screw (p-N and N-dimethylamino benzal)-4-ethyl-4-aza-Sickle hexa ] 2, 6-screw (p-N and N-diethylamino benzal) - non [ 4-n-propyl-4-aza-Sickle hexa ] 2, 6-screw (p-N and N-dimethylamino benzal) - non [ 4-n-propyl-4-aza-Sickle hexa ] 2 Six - non [ screw (p-N and N-dimethylamino benzal)-4-phenethyl-4-aza-Sickle hexa ] 2 Six - non [ screw (p-N and N-dimethylamino benzal)-4-benzyl-4-aza-Sickle hexa ] 2 Six - non [ screw (p-N and N-dimethylamino benzal)-4-acetyl-4-aza-Sickle hexa ] 2 Six - Screw (p-N and N-dimethylamino benzal)-4-benzoyl-4-aza-Sickle hexa non etc., MIHIRAZU ketones (for example, 4 and 4'-screw (dimethylamino) benzophenone, 4, and 4'-screw (diethylamino) benzophenone etc.) are mentioned. Two or more kinds of these may be combined, and may be used.

[0034] the fluoro resin 100 weight section in which the amount of these sensitizers used generally has a photoreaction nature machine although especially a limit is not carried out -- receiving -- \*\*\*\* for 0.05 - 5 weight sections -- things are desirable.

[0035] In the photopolymer constituent of this invention, the following addition polymerization nature compounds may be further contained as an optical crosslinking agent if needed. For example, the compound which has two or more partial saturation double bonds, such as 2 and 2-screw (omega-meta-KURIROKISHI pentaethoxy phenyl) propane, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, pentaethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, tetramethylolmethane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, and a divinylbenzene, is mentioned. the fluoro resin 100 weight section in which the amount of these light crosslinking agent used generally has a photoreaction nature machine although especially a limit is not carried out -- receiving -- \*\*\*\* for the 5 - 100 weight sections -- things are desirable.

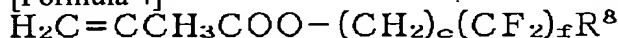
[0036] Moreover, the fluorine-containing polymerization nature unsaturated compound expressed with the following general formula may be contained.

[Formula 3]



(R<sup>7</sup> is a hydrogen atom or a fluorine atom, c and d are the number of 0-30 here, and when R<sup>7</sup> is a hydrogen atom, d is the number of 1-30)

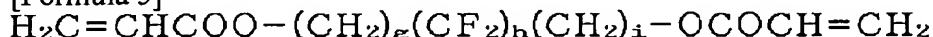
[Formula 4]



(R<sup>8</sup> is a hydrogen atom or a fluorine atom, e and f are the number of 0-30 here, and when R<sup>8</sup> is a hydrogen atom, f is the number of 1-30)

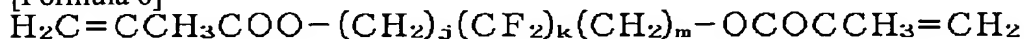
[0037]

[Formula 5]



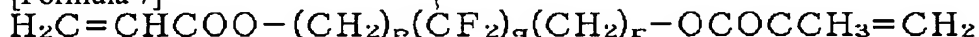
(Here, g and i are the number of 0-30, and h is the number of 1-30)

[Formula 6]



(Here, j and m are the number of 0-30, and k is the number of 1-30)

[Formula 7]



(Here, p and r are the number of 0-30, and q is the number of 1-30) etc. . These are independent, or can be combined two or more kinds and can be used. the fluororesin 100 weight section in which the amount used generally has a photoreaction nature machine although especially a limit is not carried out when using these -- receiving -- \*\*\*\* for the 5 - 100 weight sections -- things are desirable.

[0038] In the photopolymer constituent of this invention, a thing like an optical initiation assistant may be contained further if needed. As an optical initiation assistant used, 4-dimethylamino ethyl benzoate [ for example, ], 4-dimethylamino benzoic-acid isopropyl, 4-dimethylamino isoamyl benzoate, triethanolamine, N, and N-diethanolaniline etc. is mentioned. These may be used combining two or more sorts. the fluororesin 100 weight section in which the amount used generally has a photoreaction nature machine although especially a limit is not carried out when using these -- receiving -- \*\*\*\* for 0.1 - 10 weight sections -- things are desirable.

[0039] Moreover, in a photopolymer constituent, in order to dissolution removal speed up [ of the unexposed part by radical polymerization inhibitor or a radical polymerization retardant well-known in order to raise the additive of further others, for example, the stability at the time of preservation, if needed, and the developer ], a dissolution accelerator, an adhesion assistant, etc. may be contained further. As such radical polymerization inhibitor or a radical polymerization retardant, for example, p-methoxy phenol, para benzoquinone, hydroquinone, pyrogallol, a naphthylamine, phenothiazin, an allyl compound FOSU fight, a nitrosamine, etc. can be mentioned.

[0040] As an adhesion assistant, for example Moreover, gamma-aminopropyl dimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, 3-methacryloxypropyl dimethoxymethylsilane, 3-methacryloxypropyl dimethyl methoxysilane, A dimethoxymethyl-3-piperidino propyl silane, diethoxy-3-glycidoxypropylmethylsilane, N-(3-diethoxy methylsilylpropyl) succinimide, N-[3-(triethoxy silyl) propyl] phthalamide acid, A benzophenone -3, the 3'-screw (N-[3-triethoxy silyl] propyl amide) -4, 4'-dicarboxylic acid, benzene -1, the 4-screw (N-[3-triethoxy silyl] propyl amide) -2, 5-dicarboxylic acid, etc. are mentioned. Although the photopolymer constituent which becomes this invention contains the various above-mentioned components, if a solution uniform as a

result is producible, there will be especially no limit in these mixed sequence forewords and a mixed approach.

[0041] An example of an approach which manufactures the resin film using the photopolymer constituent of this invention is shown below. As a substrate used, polymer films, such as single crystal wafers, such as a compound semiconductor, silicon, and a lithium NAlO bait, a glass substrate, polyimide, and polyester, the resin substrate which has a metallic foil in a front face, stainless steel, a metal substrate called copper, etc. are mentioned.

[0042] In order to form on a substrate the film which consists of a photopolymer constituent of this invention, after applying the photopolymer constituent containing a solvent to goods, the method of carrying out stoving with equipments, such as a hot plate and oven, and volatilizing a solvent is adopted preferably. Under the present circumstances, in order to secure sufficient adhesion with a substrate, a substrate front face may be processed by the coupling agent. What is necessary is to prepare to suitable viscosity with a solvent and just to choose it as spreading of a resin constituent from the configuration of the goods which are coating objects, need thickness, etc. suitably that what is necessary is just to use a spin coat method, a dipping method, the potting method, the die coat method, a spray coating method, etc.

[0043] When applying the photopolymer constituent of this invention to the interlayer insulation film of a semiconductor device, the alpha-rays screen of a semiconductor device, etc., the homogeneity of the field internal division cloth of film pressure to a spin coat method is desirable. When applying to the interlayer insulation film of a multilayer-interconnection plate, the die coat method is desirable as an approach of being a higher liquid yield in a spin coat method. First, the thickness after drying the photopolymer constituent of this invention containing a solvent to support substrates, such as a silicon wafer, applies 1-100 micrometers so that it may be preferably set to 5-15 micrometers. Although it exposes with ultraviolet rays, the light, an electron ray, an X-ray, etc. through the photo mask of a request configuration after drying the applied paint film (for example, 70-90 degrees C, about 5 - 20 minutes), especially ultraviolet rays are desirable in these.

[0044] In order to carry out an optical exposure, the various aligners known conventionally are used for the shape of a pattern. For example, the contact exposure machine which makes an ultrahigh pressure mercury lamp the light source, a mirror projection exposure machine, i line or g line stepper, the exposure machine that makes a metal halide lamp the light source, and the exposure machine which makes laser the light source are used. Heat-treatment of a hot plate, oven, etc. can be performed if needed in order to raise an exposure machine and pattern nature. Even 60 degrees C - 110 degrees C of a temperature requirement are desirable. Next, the development known from the former, such as a spray, a paddle, a shower, and rocking immersion, is performed. At this time, in the unexposed section, since the polymer chain is not constructing a bridge, it dissolves in a developer. On the other hand, in the exposure section, since the polymer chain is constructing the bridge, it becomes insoluble to a developer. As a developer used for a development, what can carry out dissolution removal of the non-irradiated part of the exposure film in suitable time amount is desirable.

[0045] When resin is what has a fluorine-containing aliphatic series ring structure in a principal chain, the mixture of various aprotic fluorine-containing solvents or various aprotic fluorine-containing solvents, and an protic fluorine-containing solvent can be used as a developer. Furthermore, the solvent itself which dissolved the constituent may be usable. When resin is what has fluorine-containing aliphatic series structure in a principal chain, the partially aromatic solvent of hydrophilic organic solvents, such as alcohols, ketones, organic acids, aldehydes, and amines, the partially aromatic solvent of water, an oxygenated hydrocarbon, and a fluorine-containing compound is used. As an oxygenated hydrocarbon, sulfoxides, such as ether, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, and ethylene glycol monoethyl ether, and dimethyl sulfoxide, are mentioned. As a fluorine-containing compound, fluorine-containing alcohols, such as fluoro ether, such as fluorocarbon, such as perfluoro-(1, 2-dimethyl cyclobutane), and  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , and  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , are mentioned. Furthermore, the solvent itself which dissolved the constituent may be usable.



[0046] It is desirable to perform a rinse in order to stop development immediately after development. Poor solvents, such as ethanol, a methanol, and water, etc. are used as a rinse. The predetermined relief pattern by which the development was carried out is heat-treated at the last, the solvent which remains in a relief pattern is volatilized at it, and the fluororesin film is formed in it.

[0047] Thus, the resin film formed from the photopolymer constituent of this invention is applicable as the buffer coat film of a semiconductor device, the passivation film, an interlayer insulation film, an alpha-rays screen, etc. Moreover, it is applicable as an interlayer insulation film of a multilayer-interconnection plate. The goods in this invention come to have the resin film formed using said photopolymer constituent, and various electronic parts are mentioned. A semiconductor device, a multilayer-interconnection plate, etc. are mentioned as electronic parts. As a semiconductor device Diode, a transistor, a compound semiconductor, a thermistor, a varistor, Individual semi-conductors, such as a thyristor, DRAM (dynamic random access memory), SRAM (static random access memory), EPROM (erasable programmable read only memory), A mask ROM (mask read only memory), EEPROM (erection RIKARU erasable programmable read only memory), Theoretical circuit elements, such as storage elements, such as a flash memory, a microprocessor, and DSP, ASIC, Optoelectric transducers, such as integrated circuit devices, such as a compound semiconductor represented by MMIC (monolithic microwave integrated circuit), a hybrid integrated circuit (hybrid IC), light emitting diode, and a charge-coupled device, etc. are mentioned.

[0048] By applying the resin film formed using the photopolymer constituent of this invention as the buffer coat film of a semiconductor device, the passivation film, an interlayer insulation film, and an alpha-rays screen, high performance-ization of reduction of the signal propagation delay time of the component by the outstanding electrical properties, such as a low dielectric constant and high withstand voltage, etc. can be attained, and high-reliability-ization by the outstanding machine physical properties in a pyrosphere can be attained. With the multilayer-interconnection plate in this invention, high density patchboards, such as MCM (multi-chip module), are included. By applying the paint film formed from this constituent as an interlayer insulation film, high-reliability-ization can be attained to high-performance-izing and coincidence, such as reduction of signal propagation delay time, as well as the above.

[0049]

[Example] Hereafter, an example explains this invention in more detail.

Example 1 (synthetic example)

As synthetic perfluoro-(butenyl vinyl ether) 35g [ of a fluororesin ], 150g [ of ion exchange water ], and methanol 20g, and a polymerization initiator (CH<sub>3</sub>) (2CHOCOO) 2 After it put 90mg into the proof-pressure glass autoclave of 200 cc of content volume and nitrogen permuted the inside of a system 3 times, the suspension polymerization was performed at 40 degrees C for 22 hours, and 28g (henceforth Polymer A) of polymers was obtained. The intrinsic viscosity [eta] of Polymer A was 0.2 dl/g at 30 degrees C among perfluoro-(2-butyl tetrahydrofuran). Furthermore, after heat-treating Polymer A at 300 degrees C among air for 3 hours, it was immersed underwater and the polymer (henceforth Polymer B) was obtained. The peak which belongs to a carboxylic acid was checked by the IR spectrum of Polymer B, and the amounts of carboxylic acids were 0.03 millimols / g polymer.

[0050] Example 2 (synthetic example)

As synthetic perfluoro-(butenyl vinyl ether) 40g, methyl perfluoro-(4-BINIROKISHI-BUTANOETO) 1.6g, 150g of ion exchange water, and the polymerization initiator of a fluororesin (CH<sub>3</sub>) (2CHOCOO) 2 After it put 90mg into the proof-pressure glass autoclave of 200 cc of content volume and nitrogen permuted the inside of a system 3 times, the suspension polymerization was performed at 40 degrees C for 24 hours, and 30g of polymers was obtained. The intrinsic viscosity [eta] of this polymer was 0.34 dl/g at 30 degrees C among perfluoro-(2-butyl tetrahydrofuran). Furthermore, the methyl ester radical of this polymer was made to hydrolyze by the well-known approach, and the polymer (henceforth Polymer C) which has the carboxylic-acid radical of 0.12 millimols / g polymer was obtained.

[0051] Example 3 (synthetic example)

The copolymer which was made to carry out bulk polymerization of 2 (2(CH<sub>3</sub>) CHOCOO) on 40

degrees C and 7.0kg/cm<sup>2</sup> conditions by considering as an initiator, and was obtained in perfluoro-[ the synthetic tetrafluoroethylene of a fluororesin and / methyl ] (4-BINIROKISHI-BUTANOETO) was hydrolyzed, and the polymer (henceforth Polymer D) which has the carboxylic-acid radical of 1.3 millimols / g polymer was obtained. After being immersed the bottom of sodium-borohydride existence, and into dichloro pentafluoro ethane / 1-propanol and making Polymer D flow back furthermore for 5 hours, washing and desiccation were performed and the polymer (henceforth Polymer E) was obtained. The peak which belongs to a hydroxyl group was checked by the IR spectrum of Polymer E.

[0052] Example 4 (example)

Polymer B10g was dissolved in perfluoro tributylamine 80g. 90g of this solution and the solution which dissolved in 3-aminopropyl methacrylate 50mg as compounds for introducing benzophenone 200mg and a photoreaction radical as a photoinitiator, and dissolved 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, and 6-octafluoro octane 1 and 8-diacrylate 600mg in 2-(perfluoro hexyl) ethanol 10g as a cross linking agent were mixed and filtered under the lighting of a yellow light.

[0053] Spin spreading of the obtained photopolymer solution was carried out so that it might become 3-micrometer thickness on a spin coat on a silicon wafer, and subsequently nitrogen oven performed prebaking for 80 degrees C / 10 minutes. Next, the contact exposure machine which makes an ultrahigh pressure mercury lamp the light source performed pattern exposure through the photo mask. The light exposure at this time was 500 mJ/cm<sup>2</sup>. The nitrogen oven after exposure performed postbake for 90 degrees C / 5 minutes, and carried out immersion development by perfluoro tributylamine, and perform rinse processing, it was made to dry with pure water succeedingly, and the relief pattern was obtained.

[0054] The pattern after development was observed with the magnifier, there was neither generating of a crack nor deformation of a pattern, and adhesion with a silicon wafer was also good. Moreover, the diameter of opening (resolution is excellent, so that the diameter of minimum opening SURUHORU and a figure are small) was measured about the obtained fluororesin pattern. Moreover, the obtained fluororesin was exfoliated from the substrate and a dielectric constant and light transmittance were measured. The ingredient and evaluation result which were examined to Table 1 are shown.

[0055] Examples 5-15 (example)

The same actuation as Example 4 (example) examined using the polymers B, C, and D obtained in Examples 1, 2, and 3 (synthetic example). The ingredient and evaluation result which were examined to Table 1 and 2 are shown.

[0056] Examples 16-17 (example of a comparison)

the synthetic example stirrer of a polyimide precursor, and a thermometer -- and -- The 200ml glass flask equipped with nitrogen installation tubing was made to dissolve 4 and 4'-diamino diphenyl ether (0.04 mols) in 100g of N-methyl-2-pyrrolidones, and pyromellitic acid 2 anhydride (0.04 mols) was made to add and react to it at a room temperature. It agitated for 5 hours and the viscous polyamide acid solution was obtained. Furthermore, this solution was heated at 70 degrees C for 5 hours, viscosity was adjusted to 80P (25 degrees C), and this was made into the polyamide acid solution 1. The sensitization agent shown in Table 2 was blended with this polyamide acid solution, and the same evaluation as an example was performed. The result is shown in Table 2.

[0057]

[Table 1]



表 1

	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
配 合 量 (g)	重合体 B	10	10	10	10	—	—
	重合体 C	—	—	—	—	10	10
	重合体 D	—	—	—	—	—	—
	パーフルオロブチルアミン(溶剤)	80	80	80	80	80	80
	ポリアミド酸溶液 1(固形分)	—	—	—	—	—	—
	ベンゾフェノン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	3-N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート	0.05	0.05	—	—	0.05	0.05
	3-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	—	—	0.05	0.05	—	0.05
	3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロオクタン-1,8-ジアクリレート	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	2-(パーフルオロヘキシル)エタノール	10	10	10	10	10	10
	ミヒラーケトン	0.02	—	0.02	—	0.02	—
パターン形状		良好	良好	良好	良好	良好	良好
残膜率 ( $\mu\text{m}$ )		84	73	87	76	85	85
開口寸法 ( $\mu\text{m}$ )		20	20	20	20	20	20
硬化後膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		3.0	2.8	3.1	2.9	3.1	2.9
誘電率 (kHz)		2.2	2.3	2.2	2.2	2.1	2.1
光透過率 (%、波長500nm)		94	94	95	96	92	94

[0058]

[Table 2]

表 2

	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
配 合 量 (g)	重合体 B	—	—	—	—	—	—
	重合体 C	10	—	—	—	—	—
	重合体 D	—	10	10	10	—	—
	パーフルオロブチルアミン(溶剤)	80	80	80	80	—	—
	ポリアミド酸溶液 1(固形分)	—	—	—	—	69.9(10)	69.9(10)
	ベンゾフェノン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	3-N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート	—	0.05	0.05	—	8.18	8.18
	3-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	0.05	—	—	0.05	0.05	—
	3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロオクタン-1,8-ジアクリレート	0.6	0.6	0.6	0.6	—	—
	2-(パーフルオロヘキシル)エタノール	10	10	10	10	—	—
	ミヒラーケトン	—	0.02	—	0.02	—	0.02
パターン形状		良好	良好	良好	良好	良好	良好
残膜率 ( $\mu\text{m}$ )		71	89	77	88	71	84
開口寸法 ( $\mu\text{m}$ )		20	20	20	20	30	30
硬化後膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		2.8	3.2	2.8	3.2	2.7	3.2
誘電率 (kHz)		2.1	2.2	2.2	2.2	2.1	3.4
光透過率 (%、波長500nm)		90	94	95	95	92	30

[0059]

[Effect of the Invention] A photopolymer constituent according to claim 1 to 5 has low dielectricity, low moisture absorption, the outstanding sensitization property, and transparency. In addition to said

technical problem, a photopolymer constituent according to claim 6 has the more excellent sensitization property. According to the manufacturing method of the resin film according to claim 7, it excels in film properties, such as low dielectricity and low moisture absorption, and the resin film of a pattern with a good configuration can be formed. Goods according to claim 8 have the buffer coat film which is excellent in film properties, such as low dielectricity and low moisture absorption, the passivation film, an interlayer insulation film, an alpha-rays screen, etc.

---

[Translation done.]